

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09221592 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 08 . 97**

(51) Int. Cl

C08L 77/06
C08K 3/00
C08K 7/02
// C08G 69/26

(21) Application number: **08027890**

(22) Date of filing: **15 . 02 . 96**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **KOMINAMI KAZUHIKO**
SAKURAI TAKESHI
KOBAYASHI KAZUHIKO

(54) POLAMIDE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide resin compsn. improved in moldability, color tone, tensile strength, elongation at break, bending strength, bending modulus, chemical resistance, heat distortion temp., etc.

SOLUTION: This compsn. mainly comprises a copolyamide resin and a filler. The resin has amide bonds (X) which are formed from a 4-14C aliph. diameter is terephthalic acid and of which the ratios of the content observed to that calculated of amide bonds

satisfy the relations $0.9 \leq [XY]_{obs.}/[XY]_{calcd.} \leq 1.1$ and $0.9 \leq [XX]_{obs.}/[XX]_{calcd.} \leq 1.1$ (wherein Y is an amide bond other than X; [XY] is a content of adjacent X-Y bonds; calcd. means a value calculated; and obs. means a value observed. The half-crystallization time of the resin satisfies the relation:

$4.4 - 0.1(T_m - 1) \leq \log t_{1/2} \leq 5.5 - 0.1(T_m - T)$ [wherein $t_{1/2}$ is the half-crystallization time (sec); T_m is the m.p. (°C) of the resin; and T is the temp. (°C) at which $t_{1/2}$ is measured].

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221592

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 77/06	KLC		C 08 L 77/06	KLC
C 08 K 3/00	KKQ		C 08 K 3/00	KKQ
7/02			7/02	
// C 08 G 69/26	NSG		C 08 G 69/26	NSG

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平8-27890	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成8年(1996)2月15日	(72)発明者	小南 一彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	櫻井 刚 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	小林 和彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】成形性、色調、引張強度、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、耐薬品性、熱変形温度などが向上したポリアミド樹脂組成物。

【解決手段】(a) C4~14の脂肪族ジアミンとテレフタル酸から形成されるアミド結合(X)を有し、該アミド結合の連鎖分布存在比が式(A)および(B)を満足し、さらに、半結晶化時間が式(C)を満足する共重合ポリアミド、および、(b)充填剤を主として含有する組成物。

0.9 ≤ [XY]obs./[XY]calcd. ≤ 1.1

(A)

0.9 ≤ [XX]obs./[XX]calcd. ≤ 1.1

(B)

[YはX以外のアミド結合を、例えば、[XY]はXとYがポリマー構造中で隣合っている割合を、calcd.は計算される値、obs.は実測される値。]

4.4-0.1 (Tm-T) ≤ log t1/2 ≤ 5.5-0.1 (Tm-T) (C)

(t1/2は半結晶化時間(秒)、Tmは共重合ポリア

ミドの融点(℃)、Tは半結晶化時間の測定温度(℃)。]

【請求項7】構造単位(I)および(II)が共重合組成全体の50重量%以上であり、(I)/(II)の重量比が80/20~20/80の範囲にあることを特徴とする請求項6記載のポリアミド樹脂組成物。

$$0.95 \leq [XY]_{obs.} / [XY]_{calcd.} \leq 1.05$$

(D)

$$0.95 \leq [XX]_{obs.} / [XX]_{calcd.} \leq 1.05$$

(E)

【請求項9】半結晶化時間が式(F)を満足すること※樹脂組成物を特徴とする請求項1~8いずれかに記載のポリアミド※

$$4.6-0.1 (T_m - T) \leq \log t_{1/2} \leq 5.3-0.1 (T_m - T) \quad (F)$$

【請求項10】該(a)成分の共重合ポリアミド100重量部に対して、該(b)成分の繊維状および/または粒子状充填剤が0.1~400重量部であることを特徴とする請求項1~9いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項11】充填剤が繊維状のものを必須成分とする請求項1~10いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項12】繊維状の充填剤がガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維およびアラミド繊維の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項11記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項13】充填剤が粒子状のものを必須成分とする請求項1~10いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項14】粒子状の充填剤が、タルク、ワラステナイト、カオリン、炭酸カルシウムおよび二酸化チタンの中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項13記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項15】共重合ポリアミドが、

A. 共重合ポリアミドの原料から、最高到達圧力が5kg/cm²-G以上23kg/cm²-G未満であり、最高到達温度が260°Cを越え330°C以下の条件で一次縮合物を形成する工程。

B. 一次縮合物を(スクリューの長さL)/(スクリューの最外径D)が2以下のスクリューセグメントを含む2軸スクリュー押出機を用いて、溶融押出し高重合度化して共重合ポリアミドを製造する工程によって得られたものである請求項1~14いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項16】下記のA、BおよびCの順になる工程、またはAおよびDの順になる工程からなる請求項1~15いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

A. 共重合ポリアミドの原料から、最高到達圧力が5kg/cm²-G以上23kg/cm²-G未満であり、最高到達温度が260°Cを越え330°C以下の条件で一次縮合物を形成する工程。

B. 一次縮合物を(スクリューの長さL)/(スクリューの最外径D)が2以下のスクリューセグメントを含む2軸スクリュー押出機を用いて、溶融押出し高重合度化して共重合ポリアミドを製造する工程、

* 【請求項8】連鎖分布存在比が式(D)および(E)を満足することを特徴とする請求項1~7いずれかに記載のポリアミド樹脂組成物。

※樹脂組成物。

10 C. 共重合ポリアミドと充填剤と混合してポリアミド樹脂組成物を得る工程

D. 充填剤の存在下に一次縮合物を(スクリューの長さL)/(スクリューの最外径D)が2以下のスクリューセグメントを含む2軸スクリュー押出機を用いて、溶融押出し高重合度化して、共重合ポリアミドおよび充填材を含有するポリアミド樹脂組成物を得る工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリアミド樹脂組成物に関するものであり、特に、成形性、耐熱性、耐薬品性、機械的物性などの性能を兼ね備えた高品質な、充填剤で強化されたポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドはエンジニアリングプラスチックとしての優れた特性を利用して、自動車分野、電気・電子分野等で幅広く使用されている。

【0003】従来、ポリアミドとしては主としてナイロン6、ナイロン6.6が使用されてきたが、近年の自動車エンジンの高出力化や自動車のエンジルーム内の高密度化に伴う温度上昇やマイクロエレクトロニクス分野における小型化・高集積化の進展に伴い、従来より高温雰囲気下での使用に耐え得る極薄肉成形品用材料が要求されてきた。しかしながら、ナイロン6やナイロン6.6の融点(T_m)はそれぞれ220°C、260°Cであり、ガラス繊維で強化した場合でも熱変形温度の限界はそれぞれの融点までである。

【0004】最近、これらの高温雰囲気下での使用に耐え得るポリアミド樹脂組成物として、テレフタル酸含有ポリアミド樹脂やその組成物、またはそれらのガラス繊維強化品が数多く提案されている(特開昭59-161428号公報、特開昭59-155426号公報、特開昭59-53536号公報、特開昭62-156130号公報など)。

【0005】しかしながら、従来からテレフタル酸を含有するポリアミドは、成形加工性、色調の面で問題があり、また伸度、強度、曲げ強度、曲げ弾性率などの機械的強度や熱変形性などの面で満足のいくものではなかった。また製造プロセス自身にもトラブルを起こしやすいという問題があった。このような問題を解決するために

ポリアミドの重合方法に注目して、数々の方法が提案されている。

〔0006〕熱履歴の低減という観点から以下のような重合方法の提案がなされている。特開昭60-206827号公報では高圧、短時間で行う連続重合、特開平2-41318号公報では特殊な装置による短時間での連続重合が提案されているが、品種の切り換えなどが困難であり、汎用性のある重合方法の開発が望まれていた。品種の切り換えの容易な方法はバッチ重合であり、いくつかの検討例がある。

〔0007〕特開平5-170895号公報や特開平5-9381号公報では高圧、250°Cの条件で低重合度の一次縮合物を形成することによりポリアミドを得ている。特開平5-170895号公報が示すようにバッチ重合では重合槽中で固相として析出することが問題であり、これを防ぐために250°C以下の低温で重合するか、あるいは、2.3 kg/cm²-G以上の高圧で重合することが必要とされてきた。このようにして得られる一次縮合物は相対粘度が低いため高重合度化時に多大な熱負荷がかかり、その結果、ポリマー色調や結晶性、溶融安定性が低下するなど、品質の良いポリアミドを得ることができなかつた。

〔0008〕高重合度化工程としては、長時間の固相重合で行う方法（特開平2-41318号公報）や押出機を用い、高温で溶融状態で高重合度化する方法（特開平3-43417号公報、特開平3-17156号公報、特開昭59-155433号公報、特開平5-43681号公報）などが提案されている。

〔0009〕高重合度化を固相重合で行う方法では、その工程に非常に時間を要するという問題があった。一方、溶融状態で高重合度化する方法では、高温が必要であるため、熱劣化が発生しやすくその結果、色調の悪化、機械的強度の低下、成形性の低下の問題を生じ易い。特開平3-43417号公報では、高重合度化時に耐熱安定剤であるテトラキス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンフォスホナイトが用いられている。しかし、340~345°Cの条件で行っていることから熱履歴の改善は不十分なものであった。

〔0010〕このような従来技術に鑑みて、本願発明は*

$$0.9 \leq [XY]_{obs.} / [XY]_{calcd.} \leq 1.1 \quad (A)$$

$$0.9 \leq [XX]_{obs.} / [XX]_{calcd.} \leq 1.1 \quad (B)$$

〔ここで、Xは炭素数4~14の脂肪族ジアミンとテレフタル酸から形成されるアミド結合であり、YはX以外のアミド結合を意味する。〔XY〕は全アミド結合に対して、XとYがポリマー構造中で隣合っている割合、また、〔XX〕は全アミド結合に対して、XとXがポリマー構造中で隣合っている割合を示す。〔XY〕_{calcd.}お※

$$4.4-0.1 (T_m - T) \leq \log t_{1/2} \leq 5.5-0.1 (T_m - T) \quad (C)$$

〔ここでt_{1/2}は半結晶化時間（秒）であり、T_mは共重合ポリアミドの融点（°C）であり、Tは半結晶化時

*後で説明する構成に至ったものである。

〔0011〕なお、特開平3-17156号公報および特開昭59-155433号公報では、連続重合の高重合度化に押出機を用いているが、押出時に「ガス抜きから出て行くようにした」と記載されている他には、スクリューや強制脱気による熱履歴の低減策は示されていない。

〔0012〕また、特開平5-43681号公報では、リン酸系化合物を高重合度化触媒として用い、重合速度を上げているが、大気開放ペントを用いているため縮合水の脱気などの本質的解決策は講じられていない。また反応の滞留時間は長く、熱劣化を生じ、満足な特性のものが得られなかつた。

〔0013〕また、このような共重合ポリアミドにおいて、アミド結合の連鎖分布、結晶化挙動と特性との関係については知られていなかつた。さらに、共重合ポリアミドが充填剤で強化されたポリアミド樹脂組成物においては、共重合ポリアミドのアミド結合の連鎖分布や結晶化挙動のコントロールにより、成形性や物性が向上することについては何等知られていなかつた。

〔0014〕

【発明が解決しようとする課題】本発明はポリアミド樹脂組成物に関するものであり、特に、成形性、耐熱性、耐薬品性、機械的物性などの性能を兼ね備えた高品質な、充填剤で強化されたポリアミド樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

〔0015〕

【課題を解決するための手段】以上の状況に鑑み本発明者は、上記課題を解決するためにアミド結合の連鎖分布、結晶化挙動に注目して鋭意検討した結果、成形性、耐熱性、耐薬品性、機械的物性にすぐれた、テレフタル酸アミド含有共重合ポリアミドと充填剤からなるポリアミド樹脂組成物を見出した。すなわち、本発明は、「(a) 炭素数4~14の脂肪族ジアミンとテレフタル酸から形成されるアミド結合を有し、該アミド結合の連鎖分布存在比が式(A)および(B)を満足し、さらに、半結晶化時間が式(C)を満足する共重合ポリアミド、および、(b) 充填剤、を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。」

〔0016〕

$$0.9 \leq [XY]_{obs.} / [XY]_{calcd.} \leq 1.1 \quad (A)$$

$$0.9 \leq [XX]_{obs.} / [XX]_{calcd.} \leq 1.1 \quad (B)$$

※および〔XX〕_{calcd.}はXおよびYのアミド結合が統計的にランダムな連鎖分布として計算される〔XY〕および〔XX〕のそれぞれの値であり、〔XY〕_{obs.}および〔XX〕_{obs.}は該共重合ポリアミドから実測される〔XY〕および〔XX〕のそれぞれの値である。)

$$4.4-0.1 (T_m - T) \leq \log t_{1/2} \leq 5.5-0.1 (T_m - T) \quad (C)$$

間の測定温度 (°C) である。」からなるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の詳細を説明する。なお本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0018】本発明の共重合ポリアミドとは炭素数4～14の脂肪族ジアミンとテレフタル酸とからなるアミド結合を含有する共重合ポリアミドである。また本発明の共重合ポリアミドの融点は好ましくは260～320°C、さらに好ましくは270～310°Cである。この範囲が好ましいのは、融点が低い場合には、本発明の目的である耐熱性樹脂を得ることができず、また融点が高すぎると、樹脂の加工の際に高温を要するために、熱分解反応による発泡などの問題があるためである。

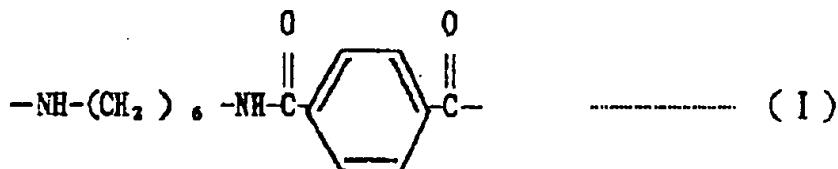
【0019】炭素数4～14の脂肪族ジアミンの具体例としては、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,13-ジアミノトリデカン、1,14-ジアミノテトラデカンなどの脂肪族アルキレンジアミンである。これら脂肪族ジアミンのうち特に炭素数の多い長鎖の脂肪族ジアミンは、得られるポリアミドの吸水性を低下させるために好ましく用いられる。これらの脂肪族ジアミンは各自単独または2種以上の併用の形で用いることができる。特に、上記炭素数4～14の脂肪族ジアミン成分としては、炭素数*

* 6のもの、すなわち1,6-ジアミノヘキサンや1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンが生成する共重合ポリアミドの耐熱性、結晶性のバランスがすぐれているため好ましく用いられる。

【0020】本発明の共重合ポリアミドにおいて前記のテレフタル酸アミド構造単位の残余部分を形成するアミド構造単位の原料としては、例えばε-カプロラクタム、ε-エナントラクタム、カーカブリルラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム類、前記のジアミン、1,15-ジアミノペンタデカン、1,16-ジアミノヘキサデカン、1,17-ジアミノヘプタデカン、1,18-ジアミノオクタデカンなどの炭素数15～18の脂肪族アルキレンジアミン、フェニレンジアミンなどの芳香族ジアミン類、ショウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシリシン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸などの炭素数2～18の脂肪族ジカルボン酸などがある。これらから誘導されるアミド構造単位の内、カプロアミド、ヘキサメチレンアジバミド、ヘキサメチレンイソフタルアミドが本発明においては単独または併用の形で特に好適に用いられる。

【0021】1,6-ジアミノヘキサンをテレフタル酸アミド構造単位の脂肪族ジアミン成分として用いる場合には、構造単位(I)

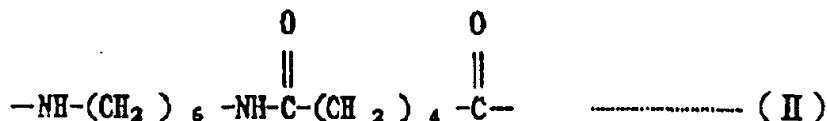
【化5】



(ヘキサメチレンテレフタルアミド単位(以下6Tと示す))、および構造単位(II)～(IV)から選ばれる少※

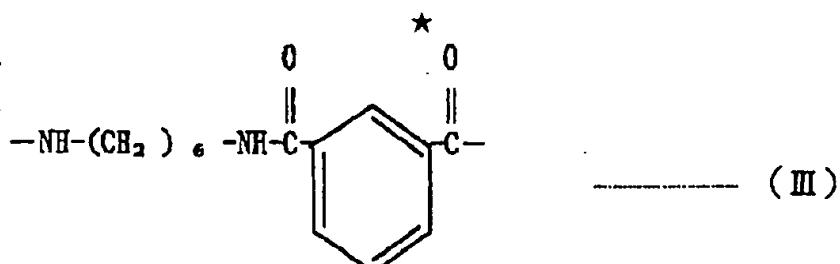
※なくとも1種類の構造単位、

【化6】

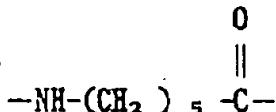


(ヘキサメチレンアジバミド単位(以下66と示す))、

★【化7】



(ヘキサメチレンイソフタルアミド単位(以下6 Iと示す))、



*【化8】

*

(IV)

(カブロアミド単位(以下6 Iと示す))からなる反復単位を有している6 T含有共重合ポリアミドが好ましい。

【0022】上記6 T含有共重合ポリアミドにおいて、例えば2成分共重合体でその組成が6 T/6 Iである場合には共重合比率が、原料段階における重量比で45/55~80/20、好ましくは55/45~80/20、

より好ましくは60/40~75/25の範囲である。また、共重合組成が6 T/6 6である場合には共重合比率が、原料段階における重量比で20/80~80/20、好ましくは30/70~70/30、より好ましくは30/70~60/40の範囲である。また、共重合組成が6 T/6である場合には、原料段階における共重合比率が重量比で40/60~90/10、好ましくは55/45~85/15、より好ましくは60/40~80/20の範囲である。これらの6 T含有コボリアミドの共重合比率はポリマ融点が、260°C~320°Cの範囲にある結晶性コボリアミドを与えるように選択するのが良い。

6 T/6 I、6 T/6 6および6 T/6の重量による原料段階における共重合比率がそれぞれ45/55、20/80、40/60よりも6 T量が少ないと、ポリマ融点の低下による、熱変形温度などの耐熱性の低下、及び6 T含有量減少による吸水性上昇の点で好ましくない。また、6 T/6 I、6 T/6 6および6 T/6の原料段階における共重合比率がそれぞれ80/20、80/20、90/10よりも6 T量が多いとポリマ融点が高くなり耐熱性は向上するが、加工温度が高

※

$$0.9 \leq [XY]_{obs.} / [XY]_{calcd.} \leq 1.1$$

$$0.9 \leq [XX]_{obs.} / [XX]_{calcd.} \leq 1.1$$

(A)

(B)

【ここで、Xは炭素数4~14の脂肪族ジアミンとテフタル酸から形成されるアミド構造単位であり、YはX以外のアミド構造単位を意味する。炭素数4~14の脂肪族ジアミンとテフタル酸から形成されるアミド構造単位が2種類以上ある場合には主成分となる方をXとする。たとえば、6 T/12 T/6 6 = 50/5/45重量%の場合には6 T成分をXとし、12 Tと6 6をYとする。[XY]は全構造単位数に対するXとYがポリマ構造中で隣合っている割合、また、[XX]は全構造単★

$$0.95 \leq [XY]_{obs.} / [XY]_{calcd.} \leq 1.05$$

$$0.95 \leq [XX]_{obs.} / [XX]_{calcd.} \leq 1.05$$

(D)

(E)

【0026】構造単位の連鎖分布存在比が式(A)および(B)の範囲外では、プロック性が強いため、ランダム共重合体が有する優れた機械的物性、例えば引張り強度と伸びのバランス、また熱変形温度などの特性を損な☆

$$4.4-0.1 (T_m - T) \leq \log t_{100} \leq 5.5-0.1 (T_m - T)$$

※くなりポリマーが熱分解を起こすので好ましくない。これらの共重合ポリアミドの中では、結晶化特性の点から6 T/6 6が特に好ましく、共重合比率が重量比で35/10/65~60/40、特に37/63~50/50の範囲にある共重合ポリアミドがすぐれた特性を実現することができる。

【0023】本発明の6 T含有ポリアミドにおいて、さらに3成分以上の共重合体であっても良く、その際好ましい共重合組成の具体例としては、6 T/6 6/6 I、6 T/6 6/6などの6 T/6 6を含有する組成を挙げることができる。ここでこれら共重合ポリアミド中の6 T/6 6成分が50重量%以上であることが好ましく、さらには60重量%以上、特に70重量%以上、さらに95重量%以上であることが好ましい。

【0024】また、テレフタル酸アミド構造単位の脂肪族ジアミンとして炭素数12のジアミンも好ましく用いられ、その場合(以下、テレフタル酸との結合単位を以下12 Tと称する)には、ヘキサメチレンジアミド単位、ドデカメチレンジアミド単位、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位、ドデカメチレンイソフタルアミド単位、カブロアミド単位などの反復単位が共重合された12 T含有ポリアミドが好ましく用いられる。

【0025】本発明の共重合ポリアミドは実質的にランダム共重合体であり、アミド結合の連鎖分布存在比は式(A)および(B)を満足するものである。

★位数に対するXとXがポリマ構造中で隣合っている割合を示す。[XY]_{calcd.}および[XX]_{calcd.}はXおよびYの構造単位が統計的にランダムな連鎖分布として計算される[XY]および[XX]のそれぞれの値であり、[XY]_{obs.}および[XX]_{obs.}は該共重合ポリアミドから実測される[XY]および[XX]のそれぞれの値である。)

構造単位の連鎖分布存在比は、好ましくは式(D)および(E)を満足するものである。

☆っててしまう。

【0027】また本発明の共重合ポリアミドはその半結晶化時間が式(C)を満足するものである。

(C)

〔ここで、 $t_{1/2}$ は半結晶化時間(秒)であり、 T_m は共重合ポリアミドの融点(℃)であり、 T は半結晶化時間の測定温度(℃)であり、また共重合ポリアミドの融点より 35 ℃低い温度から 25 ℃低い温度までの範囲を*

$$4.6-0.1 (T_m - T) \leq \log t_{1/2} \leq 5.3-0.1 (T_m - T) \quad (F)$$

ここで $\log t_{1/2}$ が 4.4-0.1 ($T_m - T$) に満たないとポリマーの韌性が不十分であり、5.5-0.

1 ($T_m - T$) を越えると結晶化時間が長いため速い成形サイクルでの成形(特に成形時の離型性)が困難となることから上記範囲が用いられる。上記半結晶化時間の測定温度としては共重合ポリアミドの融点より 30 ℃低い温度が好ましく使用される。

〔0028〕本発明に使用される共重合ポリアミドは、以下の方法で製造できる。例えば、特定の条件で一次縮合物を形成したのち、特定のスクリューセグメントを有する2軸押出機により溶融押出し高重合度化する二段重合法である。まず、一次縮合物の形成方法について説明する。

〔0029〕一次縮合物は、前記の共重合組成を与えるモノマー、ジアミンとジカルボン酸とからなる塩の水溶液を、加圧重合槽などに仕込み、水を溶媒とする溶液として、攪拌条件下で重合反応することによって得られる。溶液での原料仕込み濃度は 5 重量%以上、好ましくは 15 重量%以上、90 重量%以下、好ましくは 85 重量%以下である。

〔0030〕一次縮合物の形成は、攪拌条件下で昇温昇圧して行われる。重合温度は仕込後または、必要に応じて行われる後述の濃縮工程後の温度から最高到達温度までの範囲で昇温、制御される。また、重合圧力は、最高到達圧力以下に重合の進行に合せて制御される。最高到達温度および最高到達圧力は重合終了時にある必要はない、重合完了までのいつであってもよい。

〔0031〕上記一次縮合物の重合において最高到達圧力は 5 kg/cm² (493.4615 kPa) -G 以上 23 kg/cm² (2269.9229 kPa) -G 未満であればよいが、好ましくは 10 kg/cm² (98.6.923 kPa) -G 以上、22 kg/cm² (2171.2306 kPa) -G 以下、好ましくは 20 kg/cm² (1973.846 kPa) -G 以下である。23 kg/cm² -G 以上では、反応系内の水分率が高くなるため、重合度の上昇が悪く、一次縮合物への反応率が不足する問題がある。また、最高到達圧力が 5 kg/cm² -G に満たないと重合槽内で一次縮合物が析出してしまう危険性がある。

〔0032〕一次縮合物形成時における最高到達温度は 260 ℃を越え 330 ℃以下であるが、目的とする共重合ポリアミドの融点が 280 ℃未満の場合には 260 ℃を越え 300 ℃以下、好ましくは 290 ℃以下とするのが一般的である。ポリアミドの融点が 280 ~ 320 ℃の場合には、共重合ポリアミドの融点マイナス 20 ℃を

* 意味する。)

さらに共重合ポリアミドの半結晶化時間が式 (F) を満足するものであることが特に好ましい。

$$4.6-0.1 (T_m - T) \leq \log t_{1/2} \leq 5.3-0.1 (T_m - T) \quad (F)$$

越え、好ましくは融点マイナス 15 ℃以上、また融点プラス 10 ℃以下、好ましくは融点プラス 5 ℃以下の範囲に設定するのが良い。最高到達温度が 260 ℃以下では一次縮合物の重合度を上げるのに不十分なだけでなく、10 共重合成分それぞれの反応性の差によって、きわめて連鎖分布のブロック性が高い一次縮合物となり、これを高重合度化しても得られるポリマーにはブロック性が依然残る。また、最高到達温度が 330 ℃を越えると、共重合ポリアミドへの熱履歴が大きくなりすぎ、各種特性が低下することから好ましくない。

〔0033〕また、一次縮合物の形成後、吐出がおこなわれるが、その吐出は水蒸気加圧下で行なうことが好ましい。水蒸気圧力は、一次縮合物の形成における最高到達圧力以下であればよいが、最高到達圧力マイナス 10 kg/cm² (98.6.923 kPa) -G 以上、最高到達圧力以下であることが好ましい。水蒸気圧力は、吐出の間保持されることが好ましく、重合槽内に水または水蒸気を供給し、吐出の間一定の水蒸気圧力に保つか、または増圧しながら吐出を行うことが好ましい。系外から、定量ポンプで重合槽内に水、好ましくはイオン交換水を供給する場合、熱交換器を介して水を予め加熱して供給することが好ましい。加熱温度は好ましくは 100 ℃以上、より好ましくは 150 ℃以上である。加熱温度は、重合槽内圧力の飽和水蒸気温度であることが、重合状態の安定性を保つ上でさらに好ましい。また、重合槽内に系外から水蒸気を供給する場合は水蒸気発生用のボイラーの圧力は、重合槽内の圧力よりも高くする必要がある。また、吐出時の温度は最高到達温度マイナス 10 ℃以上最高到達温度以下に保たれることが好ましい。

〔0034〕本発明の、一次縮合物の形成および吐出は、先に示した最高到達温度と最高到達圧力の範囲内であればよい。特開平 5-170895 号公報に示されるように、高温および低圧の条件において、一次縮合物が析出、固化する領域の存在が知られている。このような

40 析出固化領域を避けて高圧低温で重合することは十分に反応が進みにくい。本願発明では、析出固化する可能性のある条件であっても、一次縮合物が析出する前に反応を終了させるという思想であれば、従来より高温かつ低圧の一次縮合物の重合条件が選択できる。析出、固化の温度、圧力の領域は、ポリアミドの組成、温度、圧力、時間によって決まる。例えば、66/6T = 50/50 重量%での一次縮合物の形成では、室温、常圧から 265 ℃、27 kg/cm² (2664.6921 kPa) -G の条件まで速やかに昇温昇圧して、その条件で保持

50 すると約 5 時間経過後、析出、固化し始める。また、2

65°C, 22 kg/cm² (2171, 2306 kPa) -Gの条件まで速やかに昇温昇圧し、その条件で保持すると約2時間経過後析出固化し始める。このような条件でも、条件の保持開始から2時間未満で重合を完了し吐出すれば析出固化は問題とならない。このように析出固化領域であっても析出に到る時間に満たなければ反応させることができる。析出固化となる条件の領域での時間は、析出開始に到る時間よりも0.1時間短く、さらに0.2時間短く、またさらには0.5時間短い条件が好ましく用いられる。さらに、トータルの重合時間(重合および吐出)は、10時間以下、好ましくは7時間以下、さらに好ましくは5時間以下、特に好ましくは4時間以下である。

【0035】さらに重合中の析出固化を回避する方法として重合槽の側面を効率よく攪拌することが有効である。攪拌用の羽根と重合槽の間隔が重合槽の半径に対して10%以下であることが好ましく、5%以下であることが好ましい。攪拌用の羽根と重合槽の間隔が重合槽の半径に対して10%以下のところが、羽根が回転しているものとして重合槽の液面以下の側面の70%以上を占めることが好ましい。好ましくは80%以上100%未満である。加熱により反応しやすい重合槽の側面を効率よく攪拌することによって析出固化を遅らせることができる。

【0036】また、一次縮合物の重合前に必要に応じて塩調工程および/または濃縮工程を有することもできる。塩調とは、ジカルボン酸成分とジアミン成分から塩を生成する工程であり、塩の中和点のpH±0.5の範囲に、さらには、塩の中和点のpH±0.3の範囲に調節するのが好ましい。濃縮は、原料の仕込み溶液の濃度の値プラス2~90重量%、さらに好ましくはプラス5~80重量%の濃度まで濃縮することが好ましい。濃縮工程の温度としては、90~220°Cの範囲が好ましく、さらに100~210°Cが好ましく、130~200°Cが特に好ましい。濃縮工程の圧力は0~20 kg/cm² (0~1973, 846 kPa) -G、好ましくは1~10 kg/cm² (9, 86923~98, 6923 kPa) -Gである。通常、濃縮の圧力は、一次縮合物の形成の圧力以下にコントロールされる。また、濃縮促進のため、たとえば、窒素気流などにより、溶媒の強制排出の操作を行うこともできる。濃縮工程は重合時間の短縮に有効である。

【0037】一次縮合物の1%硫酸溶液の25°Cにおける相対粘度 (JIS-K6810の方法) は、1.15~2.5であることが好ましく、さらには、1.2以上、好ましくは1.3以上、さらに好ましくは1.4以上、2.3以下、好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.8以下である。相対粘度が1.15未満では、きわめてプロック性が高い一次縮合物となりやすく、また、高重合度化の重合時間を長くしたり、温度を高くす

る必要があり、共重合ポリアミドに与えられる熱履歴が大きくなる。また、相対粘度が2.5を越えると一次縮合物の溶融粘度が高くなり過ぎ、一次縮合物形成後での吐出において、吐出不良を起こすので好ましくない。また、一次縮合物の水分率は、20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。20重量%を越えると高重合度化しにくくなる。水分率は、水中に一次縮合物を吐出後乾燥する方法、あるいは、吐出された高温の一次縮合物に冷却水をかけ一次縮合物の熱を利用して蒸発させ水分率をコントロールする方法などで制御されることが一般的である。また、一次縮合物は高重合度化前に適当なサイズに粉碎されることが好ましい。

【0038】一次縮合物を造る好適な装置の例としては、バッチ反応槽、または、1~3槽式の直列のバッチ反応装置などを挙げることができる。

【0039】次に、一次縮合物を溶融押出して高重合度化して共重合ポリアミドを得る方法について説明する。

【0040】本発明において一次縮合物を高重合度化する工程で用いられる押出機は、L/Dが2以下のスクリューセグメントを含む2軸スクリュー押出機である。ここでしはスクリューセグメントの長さを表わし、Dは外径すなわちスクリューセグメントを回転させたときの最外径を表わしている。L/Dが2以下の短いスクリューセグメントを用いることによって、シリンダ内のポリマーの状態を細かく制御することができ、高品質の共重合ポリアミドを得ることができる。特に、熱劣化を受けることなく、共重合ポリアミドをランダム構造にする目的から、短いL/Dのスクリューセグメントによってシリンダ内の状態をコントロールしながら十分混練し、真空脱気して速やかに高重合度化することが必要である。L/Dが2以下のスクリューセグメントの割合は、スクリュー全体の長さに対して5%以上100%以下、さらに30%以上、またさらに50%以上が好ましい。

【0041】2軸押出機のスクリューを構成するスクリューセグメントとしては樹脂送り用のセグメントとミキシングセグメントなどがあり、樹脂送り用のセグメントとしては順フルフライテセグメントが好ましく用いられる。ミキシングセグメントとしてはロータ、切欠きロータ、順ニーディング、直交ニーディング、逆ニーディング、ニーディングニュートラル、ギアニーディング、バイナップルニーディング、ツイストニーディング、逆フルフライ特、切欠きフライ特などがあり、これらを1種あるいは2種以上組合せて用いるのが好ましい。また、その他のセグメントとしては、シールリング、トーピードリングなどがあり、適宜用いることが有効である。順フルフライ特セグメントとしては順フルフライ特構造のもの全てを含み、たとえばフライ特ビッチの異なるもの、フライ特がシャープカットなものまたは巾広なものなどを用いることもできる。さらに、重合反応の制

御の点からは逆フルフライトセグメントを1個以上、好みしくは2個以上用いるのが有効である。順フルフライト以外のセグメントは一部に集中させてもいくつかに分けて配置してもよい。順フルフライト以外のセグメントを用いることにより有効に重合反応を促進することができる。順フルフライトおよび順フルフライト以外のセグメントのL/Dは上記記載のL/Dが2以下のスクリューセグメントの割合に合うように選択されるが、順フルフライト以外のセグメントにL/Dが2以下のセグメントが含まれることが好みしく、L/Dが0.2以上1.8以下のものが含まれることがさらに好みしい。

【0042】順フルフライト以外のセグメントの合計の長さはスクリュー全体長さに対して、0%以上、さらに3%以上、またさらに5%以上、一方70%以下、さらに50%以下、またさらには45%以下の範囲が好みしく用いられる。スクリューの条数はいずれであってもよいが、1.2.3条が好みしく、2条が特に好みしい。溝のタイプは浅溝あるいは深溝のいずれであってもよいが深溝がより好みしい。

【0043】本発明における2軸スクリュー押出機の回²⁰

$$t \leq 5000 \times \Delta \eta r / (T_c - 280) \quad (G)$$

(t:滞留時間(秒))

($\Delta \eta r$:高重合度による相対粘度の変化量)

(T_c :高重合度化時の樹脂の最高到達温度(°C)) ※

$$20 \leq t \leq 4000 \times \Delta \eta r / (T_c - 280) \quad (H)$$

一般的には、押出機の滞留時間は分布を有するが、ここでは、押出機における最短の滞留時間を意味する。高重合度化時に必要以上に熱を加えると熱劣化により物性が低下し、短すぎると重合度が上がらないことから、該滞留時間の範囲内であることが好みしい。高重合度化による相対粘度の変化量($\Delta \eta r$)は、0.2以上が好みしく、0.5以上がさらに好みしい。高重合度化時の樹脂の最高到達温度は、融点以上、好みしくは融点プラス10°C以上、350°C以下、好みしくは340°C以下である。最高到達温度が高すぎると滞留時間が短くても熱的負荷が大きく好みしくない。特にポリマの熱分解や熱劣化を防ぐため温度を350°C以下に保つことは重要である。

【0047】本発明における押出機による高重合度化時の真空脱気は1個以上のペントから行うものであれば、ペントの形状はいずれであってもよい。真空脱気は重合によって発生する水分を除去することにより化学平衡をすらすためのものであり、効率的に行なうことが一定の滞留時間内の高重合度化にとって重要である。したがって、ペントの真密度は、-500mmHg(-66.661kPa)以下、好みしくは-600mmHg(-79.932kPa)以下である。また、上記の真密度をもつペントの他に、低真密度のペントや大気開放ペントを併用してもよい。

【0048】本発明で使用される共重合ポリアミドの重

* 転方向は同方向・異方向のいずれであってもよいが、重合条件制御の容易さから同方向回転のものが好みしい。回転数は50rpm以上、好みしくは70rpm以上、800rpm以下、好みしくは500rpm以下である。剪断および搅拌、さらには、縮合水の脱気のための樹脂表面の更新には回転数は大きい方がよいが、大きすぎると剪断発熱が大きくなりすぎ樹脂の劣化を招くので上記範囲で適切な回転数を選択するのが好みしい。

【0044】本発明において用いられる2軸スクリュー押出機のスクリュー全体のL/Dについては特に制限ないが、通常、1.0以上、好みしくは1.5以上、1.00以下、好みしくは70以下の範囲に設定される。1.0より小さいかまたは1.00より大きいと安定に重合を進めることが難しくなる。

【0045】次に、本発明における押出機による高重合度化の際の押出し条件を示す。

【0046】本発明では押出機による高重合度化は、上記の2軸押出機を用いて真空脱気を行いながら式(G)を満足する滞留時間の範囲内で実施することが好みしい。

※さらに式(H)を満足する滞留時間の範囲内で高重合度化を実施することが好みしい。

$$20 \leq t \leq 4000 \times \Delta \eta r / (T_c - 280) \quad (H)$$

合度については特に制限がなく、通常1%硫酸溶液の25°Cにおける相対粘度(ηr)が1.8~5.0の範囲内にあるものが実用的であり、2.0~3.5の範囲内にあるものが好みしい。

【0049】通常のポリアミド重合ではモノマー、およびジカルボン酸/ジアミン塩中に含まれるトータルカルボキシル基量とトータルアミノ基量が等量になるよう原料仕込みするのが一般的であるが、本発明では原料仕込み時にジカルボン酸成分またはジアミン成分を過剰にして、末端カルボキシル基量または末端アミノ基量の多いポリアミドを作ることもできる。また、本発明の重合反応では、ポリアミドの重合度調節、高重合度化での重合度調節を容易にするため、重合度調節剤の添加ができる。重合度調節剤としては、通常モノアミン化合物、モノカルボン酸化合物が用いられるが、好みしくは酢酸、安息香酸、ステアリン酸であり、特に好みしくは酢酸、安息香酸である。

【0050】本発明で使用される共重合ポリアミドの重合にはリン系触媒を用いることができる。たとえば、次亜リン酸塩、リン酸塩、次亜リン酸、リン酸、リン酸エステル、ポリメタリン酸類、ポリリン酸類、ホスフィンオキサイド類、ホスホニウムハロゲン化合物などが好みしく、次亜リン酸塩、リン酸塩、次亜リン酸、リン酸が特に好みしく用いられる。次亜リン酸塩の具体例としては、たとえば、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリ

ウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸アルミニウム、次亜リン酸バナジウム、次亜リン酸マンガン、次亜リン酸亜鉛、次亜リン酸鉛、次亜リン酸ニッケル、次亜リン酸コバルト、次亜リン酸アンモニウムなどが好ましく、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウムが特に好ましい。リン酸塩としては、たとえば、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸カルシウム、リン酸バナジウム、リン酸マグネシウム、リン酸マンガン、リン酸鉛、リン酸ニッケル、リン酸コバルト、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウムなどが好ましい。リン酸エステルとしては、たとえば、リン酸エチルオクタデシルなどが挙げられる。ポリメタリン酸類としては、たとえば、トリメタリン酸ナトリウム、ベンタメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリメタリン酸などが挙げられる。ポリリン酸類としては、たとえば、テトラボリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。ホスフィンオキサイド類としては、たとえば、ヘキサメチルホスホルアミドなどが挙げられる。リン系触媒の添加量としては、該ポリアミド100重量部に対して0.0001~5重量部が好ましく、0.001~1重量部がさらに好ましい。また、添加時期は高重合度化完了までであればいつでもよいが、原料仕込み時から一次縮合物の重合完了までの間であることが好ましい。また、多数回の添加をしてもよい。さらには、異なるリン系触媒を組合せて添加してもよい。

【0051】本発明のポリアミド樹脂組成物は、成分(b)として充填材を含有する。通常は纖維状のものまたは粒子状のものが使用される。共重合ポリアミドである成分(a)100重量部に対して成分(b)である纖維状および/または粒子状充填は、0.1重量部以上が好ましく、さらに1重量部以上、特に5重量部以上が好ましく、400重量部以下が好ましく、さらに250重量部以下、特に100重量部以下が好ましい。纖維状充填剤としては、ガラス纖維、炭素纖維、アラミド纖維、チタン酸カリウム纖維などが挙げられ、好ましくはガラス纖維である。ガラス纖維として好ましく用いられるのは直径3~20μm程度の連続長纖維のストランドから作られたガラスローリング、ガラスチョブドストランドなどであり、共重合ポリアミドとの密着性を改良するため接着助剤で加工されていてもよい。また、樹脂組成物の中では、ガラス纖維の平均纖維長は通常0.01~5mmの範囲である。粒子状充填剤としては、ガラスピーズ、タルク、カオリン、ワラストナイト、マイカ、シリカ、アルミナ、ケイソウ土、クレー、セッコウ、ベンガラ、グラファイト、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、銅、ステンレスなどの粉状物(微細構造は板状、針状などであってもよい)が挙げられ、好ましくは、タルク、カオリン、炭酸カルシウムおよび二酸化チ

タンである。

【0052】本発明のポリアミド樹脂組成物において充填剤を配合する方法は特に制限がなく、公知のいずれの方法も使用することができる。配合方法の具体例としては共重合ポリアミドのペレットに充填剤をドライブレンンドして押出機で混練する方法、あるいは、成形機中で直接溶融混練する方法などが挙げられる。また、共重合ポリアミドを押出機により高重合度化する工程において、押出機の途中から充填剤を添加する方法も可能である。

【0053】本発明のポリアミド樹脂組成物には、一次縮合物重合、溶融高重合度化、コンパウンドあるいは成形加工工程などの段階で、必要に応じて触媒、耐熱安定剤、耐候性安定剤、可塑剤、離形剤、滑剤、結晶核剤、顔料、染料、他の重合体などを添加することができる。これらの添加剤としては、耐熱安定剤(ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体、ヨウ化銅、ヨウ化カリウムなど)、耐候性安定剤(レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系など)、離型剤および滑剤(モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスマスアミド、ビスマスおよびポリエチレンワックスなど)、顔料(硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど)、および染料(ニグロシンなど)、他の重合体(他のポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリエーテルスルファン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・α-オレフィン共重合体、アイオノマー樹脂、SBS、SEBSなど)を挙げることができる。

【0054】本発明のポリアミド樹脂組成物、および、添加剤などを配合して得られる組成物は、スイッチ類、超小型スライドスイッチ、DIPスイッチ、スイッチのハウジング、ランプソケット、結束バンド、コネクタ、コネクタのハウジング、コネクタのシェル、ICソケット類、コイルボビン、ボビンカバー、リレー、リレーポックス、コンデンサークース、モーターの内部部品、小型モーターケース、ギヤ・カム、ダンシングブーリー、スペーサー、インシュレーター、ファスナー、バックル、ワイヤークリップ、自転車用ホイール、キャスター、ヘルメット、端子台、電動工具のハウジング、スターの絶縁部分、スボイラー、キャニスター、ラジエータータンク、チャンバータンク、リザーバータンク、フューズボックス、エーカーリーナーケース、エアコンファン、ターミナルのハウジング、ホイールカバー、吸排気パイプ、ペアリングリテナー、シリンドーヘッドカバー、インテークマニホールド、ウォーターバイブインベ

ラ、エンジンロールダンパー、クラッチレリーズ、スピーカー振動板、耐熱容器、電子レンジ部品、炊飯器部品、プリンターリボンガイドなどに代表される電気・電子関連部品、自動車・車両関連部品、家庭・事務電気製品部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品、その他各種用途に有効である。

【0055】

【実施例】以下に実施例を示し本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例および比較例中の諸特性は次の方法で測定した。

1) 融点 (T_m)

DSC (PERKIN-ELMER7型) を用い、サンプル8～10 mgを昇温速度20°C/minで測定して得られた融解曲線の最大値を示す温度を (T_m) とする。サンプル8～10 mgを昇温速度20°C/minで加热しT_m+20°Cで5分間保持し、次に20°C/minの降温速度で30°Cまで冷却し、30°Cで5分間保持した後、再び20°C/minの昇温速度でT_m+20°Cまで加熱する。この時の融解曲線の最大値を融点 (T_m) とした。

2) 相対粘度

JIS K 6810に従って、サンプル1 gを9.8%濃硫酸100 mlに溶解し、25°Cの相対粘度を測定した。なお以下、相対粘度をη_rと略称する。

3) 滞留時間

押出機による高重合度化時にフィーダーから着色顔料を投入し、溶融ポリマーが着色開始するまでの時間を測定した。

4) 色調

目視により判定した。

5) 引張り強さおよび引張り伸び

ASTM D 638に準じて測定した。

6) 曲げ強度および曲げ弾性率

ASTM D 790に準じて測定した。

7) 耐薬品性 (耐CaCl₂性)

ASTM 1号ダンベル片表面に50重量%CaCl₂水溶液を1滴を落とし、180°Cの熱風乾燥機中で処理した。成形片表面の荒れ性により判定した。

【0056】8) 熱変形温度 (DTUL)

ASTM D 648に準じて、荷重18.6 kgf/cm²で測定した。

9) 半結晶化時間

DSC (PERKIN-ELMER7型) を用い、サンプル8～10 mgを昇温速度20°C/minで融点 (T_m) プラス20°Cまで昇温し、5分間保持した後、半結晶化時間の測定温度 (T) まで急冷し、吸熱ピークまでの時間 (秒) をt_{1/2}として測定した。

10) 構造単位の連鎖分布存在比

JNR-GSX 400, FT-NMR (日本電子(株)) を用いて、試料100 mgをヘキサフルオロイ

ソプロパノール/重水素化ベンゼン混合液0.7 mlに溶解して¹³C-NMRの測定を行った。測定感度を最大に上げ、各アミド結合のカルボニル炭素および必要に応じてカルボニル炭素に隣接するメチレン炭素に起因する吸収の分布の強度から換算して存在比を定量した。たとえば、6T/66の場合、6Tと6Tが隣り合う割合 ([XX]obs.に相当する。) と6Tと66が隣り合う割合 ([XY]obs.に相当する。) を測定した。[XX]calcd.および[XY]calcd.は連鎖分布が統計的にランダムとしてそれぞれが隣り合う割合を算出し、これらの値から連鎖分布存在比 [XX]obs./[XX]calcd.および[XY]obs./[XY]calcd.を算出した。

【0057】以下に各実施例を説明する。なお表1および2に反応条件、特性などを示してあり、その中にモノカルボン酸の添加量を示してある。この量は、構成成分のモノマーのモル数、および塩のジカルボン酸成分単位およびジアミン成分単位のトータルモル数に対する量(倍モル)を意味している。

【0058】実施例1

20 ヘキサメチレンアンモニウムアジベート(66塩)、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミン、安息香酸、イオン交換水および次亜リン酸ナトリウムを表1に示す組成および濃度で、スクリューと槽の間隔が槽の半径の1～3%のところが液面以下の側面の95%を占める0.10 mlのバッチ式加圧重合槽に仕込み、窒素置換を充分行った後、140°Cに昇温し、搅拌下圧力4.0 kg/cm² (394.7692 kPa) -Gで濃度8.5重量%まで濃縮した。引き続いて搅拌下1.5 hrかけて最高到達温度290°Cに昇温、最高重合圧力を20 kg/cm² (1973.846 kPa) -Gとした。吐出はイオン交換水を定量ポンプにより、31/hrの割合で供給し、水蒸気圧を20 kg/cm² -Gに保持しながら、0.1時間かけて行った。この一次縮合物の粘度はη_r=1.6、融点は297°Cであった。

【0059】得られた一次縮合物を100°Cで24 hr真空乾燥した後、押出機で高重合度化した。用いた押出機は、30 mmΦのペント式二軸押出機 (L/D=4.5, 5) であり、同方向回転、深溝タイプである。また、スクリューはL/Dが2以下の順フルフライトと順フルフライト以外のセグメントから構成され、順フルフライト部分が全体の78%、順フルフライト以外のセグメント (L/D=0.5～1の順ニーディング、逆ニーディング、逆フルフライト、シールリングの組合せ) 部分が22%であり、ロングペント直前、ショートペント直前および溶融ゾーンの3ヵ所に分けて配置したものを用いた。滞留時間8.5秒、L/D=5のロングペントから真空度-700 mmHg (-93.3254 kPa) 、L/D=1.8のショートペントから真空度-700 mmHg (-93.3254 kPa) で脱気し、スクリュー回転数150 rpm、最高樹脂温度325°Cで

溶融高重合度化し、相対粘度 $\eta_r = 2.5$ 、融点305°Cの白色ペレットを得た。構造単位の連鎖分布存在比は、 ^{13}C -NMRの高分解能測定によって得たそれぞれ170.90ppm、170.92ppm、177.31ppm、177.33ppmの4本のピーク比から換算して求めたところ、 $[XX]_{obs.}/[XX]_{calcd.}$ および $[XY]_{obs.}/[XY]_{calcd.}$ はそれぞれ1.00および0.98であった。

【0060】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度320°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表1に示す。

【0061】実施例2

テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンからなる塩、ヘキサメチレンアンモニウムアジペート(66塩)、イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンからなる塩、次亜リン酸ナトリウムおよびイオン交換水を表1に示す組成および濃度で、スクリューと槽の間隔が槽の半径の2~4%のところが液面以下の側面の90%を占める0.1m³のバッチ式加圧重合槽に仕込み、窒素置換を充分行った後、攪拌下1.1hrかけて最高到達温度290°Cに昇温し、最高重合圧力を20kg/cm²-Gとした。吐出はイオン交換水を定量ポンプにより、0.21/hrの割合で供給し、水蒸気圧を20kg/cm²-Gに保持しながら0.1時間かけて行った。得られた一次縮合物の融点は302°C、 η_r は1.4の一次縮合物であった。

【0062】得られた一次縮合物を100°Cで24hr真空乾燥した後、20mmφのペント式二軸押出機(L/D=2.5)を用いて高重合度化した。同方向回転、深溝タイプであり、スクリューはL/Dが2以下のスクリューセグメントから構成され、順フルフライ特部分が全体の78%、順フルフライ特以外のセグメント(L/D=0.5~1の順ニーディング、逆ニーディング、直交ニーディング、逆フルフライ特、シールリングの組合せ)部分はその内15%であり、ロングペント直前、ショートペント直前および溶融ゾーンの3ヶ所に分けて配置したものを用いた。滞留時間105秒、L/D=5のロングペントから真空度-700mmHgとL/D=1.8のショートペントから真空度-700mmHgで脱気し、スクリュー回転数200rpm、最高樹脂温度325°Cで溶融高重合度化し、相対粘度 $\eta_r = 2.5$ 、融点294°Cの白色ペレットを得た。 ^{13}C -NMRの高分解能測定によって得たスペクトルにおいて、39.94ppm、40.16ppm、40.58ppm、40.80ppm、170.21ppm、170.90ppm、170.92ppm、177.31ppm、177.33ppmの9本のピーク比から換算して求めたところ、 $[XX]_{obs.}/[XX]_{calcd.}$ および $[XY]_{obs.}/[XY]_{calcd.}$ は、それぞれ1.06および0.94であった。

【0063】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度320°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表1に示す。

【0064】実施例3

テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンからなる塩、ヘキサメチレンアンモニウムアジペート(66塩)、イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンからなる塩、次亜リン酸ナトリウムおよび蒸留水を表1に示す組成および濃度で仕込み、実施例2と同様に最高到達温度262°C、最高重合圧力22kg/cm²-G(2171.2306kPa)、吐出時水蒸気圧22kg/cm²-G、重合・吐出のトータル時間を1.3時間として一次縮合物を重合した。

【0065】得られた一次縮合物を100°Cで24hr真空乾燥した後、押出機で高重合度化した。用いた押出機は、30mmφのペント式二軸押出機(L/D=4.5、5)であり、同方向回転、深溝タイプである。また、スクリューはL/Dが2以下の順フルフライ特と順フルフライ特以外のセグメントの60%、および、L/Dが2を越える順フルフライ特40%で構成され、順フルフライ特以外のセグメント(L/D=0.5~1の順ニーディング、逆ニーディング、直交ニーディング、逆フルフライ特、シールリングの組合せ)部分はその内15%であり、ロングペント直前、ショートペント直前および溶融ゾーンの3ヶ所に分けて配置したものを用いた。滞留時間105秒、L/D=5のロングペントから真空度-700mmHgとL/D=1.8のショートペントから真空度-700mmHgで脱気し、スクリュー回転数200rpm、最高樹脂温度325°Cで溶融高重合度化し、相対粘度 $\eta_r = 2.5$ 、融点294°Cの白色ペレットを得た。 ^{13}C -NMRの高分解能測定によって得たスペクトルにおいて、39.94ppm、40.16ppm、40.58ppm、40.80ppm、170.21ppm、170.90ppm、170.92ppm、177.31ppm、177.33ppmの9本のピーク比から換算して求めたところ、 $[XX]_{obs.}/[XX]_{calcd.}$ および $[XY]_{obs.}/[XY]_{calcd.}$ は、それぞれ1.06および0.94であった。

【0066】得られた共重合ポリアミドと炭素繊維を2軸押出機を用いて設定温度310°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表1に示す。

【0067】実施例4

【0068】得られた共重合ポリアミド、ガラス繊維(直径9.5μm)およびタルクを2軸押出機を用いて設定温度305°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性

ヘキサメチレンアンモニウムアジペート(66塩)、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンからなる塩、安息香酸およびイオン交換水を表1に示す組成および濃度で0.1m³のバッチ式加圧重合槽に仕込み、次亜リン酸ナトリウムを一次縮合物形成後にも追添加して実施例1と同様に一次縮合物の重合および高重合度化を行った。

【0069】得られた共重合ポリアミド、ガラス繊維(直径9.5μm)およびタルクを2軸押出機を用いて設定温度305°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性

および物性を表1に示す。

【0069】実施例5

ヘキサメチレンアンモニウムアジペート(66塩)、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンからなる塩を原料とし、0.1m³のバッチ式加圧重合槽を用い、実施例1と同様に一次縮合物の重合を行った。トータルの重合時間4時間で重合して一次縮合物を良好に吐出することができた。さらに実施例1と同様に高重合度化を行った。

【0070】得られた共重合ポリアミドとワラステナイトを2軸押出機を用いて設定温度300°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表1に示す。

【0071】実施例6

テレフタル酸とドデカメチレンジアミンからなる塩(12Tと表1中で表示)、アジビン酸とドデカメチレンジアミンからなる塩(126と表1中で表示)を原料とし、実施例1と同様に一次縮合物の重合を行った。

【0072】得られた一次縮合物を100°Cで24h_r真空乾燥した後、20mmφのペント式二軸押出機(L/D=2.5)を用いて高重合度化した。同方向回転、深溝タイプであり、スクリューはL/Dが2以下のスクリューセグメントから構成され、順フルフライ特部分が全体の78%、順フルフライ特以外のセグメント(L/D=0.5~1の順ニーディング、逆ニーディング、直交ニーディング、逆フルフライ特、シールリング、ニーディングニートラル)が22%であり、3カ所に分けて配置したものを用いた。

【0073】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度300°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表1に示す。

【0074】実施例7

テレフタル酸とドデカメチレンジアミンからなる塩、アジビン酸とドデカメチレンジアミンからなる塩を原料とし、実施例1と同様に一次縮合物の重合および高重合度化を行った。

【0075】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度300°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表2に示す。

【0076】実施例8

リン系触媒を用いず、実施例1の方法に従って一次縮合物を重合し、実施例1と同様のペント式二軸押出機を用いて高重合度化した。

【0077】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度300°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表2に示す。

【0078】実施例1~8の方法では一次縮合物が良好に重合でき、高重合度化後のポリマーの連鎖分布はランダム構造を支持し、半結晶化時間も適切な値であった。

この共重合ポリアミドと、ガラス繊維および/または粒子状充填剤から形成した組成物の成形性はいずれも良好であり、色調、引張強度、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、耐薬品性、熱変形温度が優れたポリアミド樹脂組成物であった。

【0079】比較例1

実施例1と同様の仕込みを行い、最高到達温度を245°Cとし、その他は実施例1と同様にして一次縮合物を重合した。得られた一次縮合物の融点は286°C、η_rは1.14の一次縮合物であった。

【0080】得られた一次縮合物を100°Cで24h_r真空乾燥した後、実施例1と同様の条件で相対粘度が2.5になるように滞留時間を210秒と長くして高重合度化した。

【0081】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度320°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表2に示す。

【0082】比較例2

実施例1と同様の仕込みを行い、最高到達圧力を50kg/cm²-Gとし、その他は実施例1と同様にして一次縮合物を重合した。得られた一次縮合物の融点は285°C、η_rは1.14の一次縮合物であった。

【0083】得られた一次縮合物を100°Cで24h_r真空乾燥した後、実施例1と同様の条件で相対粘度が2.5になるように滞留時間を210秒と長くして高重合度化した。

【0084】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5μm)を2軸押出機を用いて設定温度320°Cでコンパウンドした。得られた白色ペレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表2に示す。

【0085】比較例3

実施例1と同様の一次縮合物を100°Cで24h_r真空乾燥した後、20mmφのペント式単軸押出機で、ミキシングゾーンのない一体型のスクリューからなるものを用いて高重合度化を行った。滞留時間250秒、L/D=1.8のショートペントから真空度-700mmHg

で脱気し、スクリュー回転数150 rpm、最高樹脂温度325°Cで高重合度化した。

【0086】得られた共重合ポリアミドとガラス繊維(直径9.5 μm)を2軸押出機を用いて設定温度320°Cでコンパウンドした。得られた白色ベレットを成形して物性を測定した。重合条件、コンパウンド条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表2に示す。

【0087】比較例4

実施例1と同様に一次縮合物の重合および高重合度化を行った。得られたポリマーをコンパウンドすることなくそのまま成形して物性を評価した。

【0088】重合条件、共重合ポリアミドの連鎖分布比、結晶化特性および物性を表2に示す。

【0089】比較例1は一次縮合物重合時の最高到達温*

*度が低い製造条件、また、比較例2では一次縮合物重合時の最高到達圧力が高い条件としており、一次縮合物の重合度が十分上がらず、高重合度化後のポリマーの連鎖分布は本発明で特定される構造からずれていた。比較例3は、高重合度化時に特定のスクリューセグメントを用いて効率的に高重合度化しなかったため半結晶化時間がきわめて長かった。これらの共重合ポリアミドとガラス繊維の組成物を成形した場合には、いずれも成形片表面が荒れ、色調は黄色であった。また、引張強度、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、耐薬品性、熱変形温度も劣るものであった。さらに、比較例4は充填剤を含まないため機械的強度、熱変形温度が劣るものであった。

【0090】

【表1】

表 1

項目		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
次 縮 合 物	ポリアミド組成比 (重量%)	組成 55/45	6T/66 65/15/20	6T/66/6 55/40/5	6T/66 45/55	6T/66 45/55
	モノカルボン酸添加量 ¹⁾ 仕込み濃度(水溶液)	倍モル 0.01(B)	—	0.01(A)	0.01(B)	—
	リン系触媒 ²⁾ 添加量 リン系触媒の添加時期 ³⁾	重量部 0.05(X)	0.05(X)	0.04(Y)	0.02(X)	—
	凍結温度	°C 140	—	—	—	150
	凍結圧力	kg/cm ² -G 4.0	—	—	—	5.0
	凍結後の濃度	重量% 85	—	—	—	90
	重合時の最高到達温度	°C 290	290	262	280	—
	重合時の最高到達圧力	kg/cm ² -G 20	20	22	18	—
	吐出時水蒸気圧	kg/cm ² -G 20	20	22	18	—
	重合・吐出のトータル時間	時間 1.6	1.2	1.3	3	—
高 重 合 度 化	一次縮合物のη _r	— —	1.6	1.4	1.3	1.5
	吐出安定性	良好	良好	良好	良好	良好
	一次縮合物の融点	°C 297	302	284	287	—
	次亜リン酸ナトリウム添加量	重量部 —	—	—	—	0.02
	ロングベントの真空度 ショートベントの真空度	mmHg mmHg -700 -700	— なし	-700 -700	-700 -700	-700 -700
混 練	L/D が2以下のセグメントの割合 順次カット以外のセグメントの割合	% % 100 22	100 22	60 15	100 30	100 30
	最高樹脂温度	°C 325	320	325	305	—
	滞留時間	秒 85	75	105	100	—
	共重合ポリアミドのη _r	— —	2.5	2.6	2.5	2.6
	共重合ポリアミドの融点	°C 305	305	294	290	—
物 性	【XX】 _{obs.} / 【XX】 _{calcd.}	—	1.00	1.04	1.06	1.02
	【XY】 _{obs.} / 【XY】 _{calcd.}	—	0.98	0.99	0.94	1.00
	t _{1/2} (T _m - T = 30)	sec 80	250	110	75	—
	共重合ポリアミドの量	重量部 100	100	100	100	—
	ガラス繊維の量	重量部 43	82	40	40	—
物 性	粒子状充填剤の種類 ⁴⁾ / 量	重量部 0	0	0	P/20	—
	コンパウンド設定温度	°C 320	320	310	305	—
	成形性(表面の荒れ性)	— 良好	良好	良好	良好	良好
	色調(目視)	— 白色	白色	白色	白色	白色
物 性	引張り強さ	MPa 185	210	175	110	—
	引張り伸び	% 5	5	5	3	—
	曲げ強度	MPa 295	325	290	205	—
	曲げ弾性率	GPa 9.5	14.0	9.2	8.4	—
	耐薬品性(耐CaCl ₂ 性)	— 良好	良好	良好	良好	良好
物 性	熱変形温度(DTUL)	°C 296	300	285	285	—

*1) A: 酢酸、B: 安息香酸、2) X: 次亜リン酸ナトリウム、Y: リン酸

3) L: 原料仕込み時, M: 濃縮完了時, 4) P: タ
ルク, Q: ワラステナイト

* [0091]

* [表2]

表 2

項目		単位	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
一 次 縮 合 物	ポリアミド組成比	組成 (重量%)	61/66 35/65	121/126 70/30	127/128 80/20	67/66 35/65
	モノカルボン酸添加量 ⁽¹⁾	倍モル	0.01(A)	0.01(A)	0.01(B)	0.01(A)
	仕込み濃度(水溶液)	重量%	65	65	60	65
	リン系触媒 ⁽²⁾ 添加量	重量部	0.03(X)	0.05(X)	—	—
	リン系触媒の添加時期 ⁽³⁾	—	L	L	—	—
	濃縮温度	℃	140	140	150	140
	濃縮圧力	kg/cm ² -G	4.0	4.0	5.0	4.0
	濃縮後の濃度	重量%	80	80	90	80
	重合時の最高到達温度	℃	280	275	283	290
	重合時の最高到達圧力	kg/cm ² -G	17	15	17	15
高 重 合 度 化	吐出時水蒸気圧	kg/cm ² -G	17	15	10	12
	重合・吐出のトータル時間	時間	4	4	1.5	3.5
	一次結合物のη _r	—	1.6	1.5	1.9	2.2
	吐出安定性	—	良好	良好	良好	良好
	一次結合物の融点	℃	279	280	285	279
混 練	次亜リン酸ナトリウム添加量	重量部	—	—	—	—
	ロングペントの真空度	mmHg	-700	-700	-700	-400
	ショートペントの真空度	mmHg	-700	なし	-400	-400
	L/D が2以下のセグメントの割合	%	100	100	100	100
	順次ペント以外のセグメントの割合	%	30	22	15	0
	最高樹脂温度	℃	300	300	320	300
	滞留時間	秒	90	100	130	95
	共重合ポリアミドのη _r	—	2.5	2.7	2.5	2.5
	共重合ポリアミドの融点	℃	280	283	287	280
	[XX] _{obs.} / [XX] _{calcd.}	—	1.02	0.99	1.04	1.00
物 性	[XY] _{obs.} / [XY] _{calcd.}	—	0.98	1.02	1.00	0.98
	t _{1/2} (T _m -T=30)	sec	70	105	95	70
	共重合ポリアミドの量	重量部	100	100	100	100
	ガラス繊維の量	重量部	0	43	43	43
	粒子状充填剤の種類 ⁽⁴⁾ / 量	重量部	0/50	0	0	0
	コンパウンド設定温度	℃	300	300	300	300
	成形性(表面の荒れ性)	—	良好	良好	良好	良好
	色調(目視)	—	白色	白色	白色	白色
	引張り強さ	MPa	90	180	180	175
	引張り伸び	%	4	5	5	5
	曲げ強度	MPa	185	290	295	285
	曲げ弾性率	GPa	7.8	9.3	9.5	9.2
	耐薬品性(耐CaCl ₂ 性)	—	良好	良好	良好	良好
	熱変形温度(DTUL)	℃	268	277	275	267

表2の注釈は表1と同じ。

[0092]

[表3]

表 3

項目		単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
一 次 縮 合 物	ポリアミド組成比 (重量%)	組成 55/45	6T/66 55/45	6T/66 55/45	6T/66 55/45	6T/66 55/45
	モノカルボン酸添加量 ⁽¹⁾	倍モル 0.01(B)	0.01(B)	0.01(B)	0.01(B)	0.01(B)
	仕込み濃度(水溶液)	重量%	60	60	60	60
	リン系触媒 ⁽²⁾ 添加量	重量部	0.05(X)	0.05(X)	0.05(X)	0.05(X)
	リン系触媒の添加時期 ⁽³⁾	—	L	L	L	L
	混縮温度	°C	140	140	140	140
	混縮圧力	kg/cm ² -G	4.0	4.0	4.0	4.0
	混縮後の濃度	重量%	85	85	85	85
	重合時の最高到達温度	°C	245	290	290	290
	重合時の最高到達圧力	kg/cm ² -G	20	50	20	20
高 重 合 度 化	吐出時水蒸気圧	kg/cm ² -G	20	50	20	20
	重合・吐出のトータル時間	時間	1.6	1.6	1.6	1.6
	一次縮合物のη _r	—	1.14	1.14	1.6	1.6
	吐出安定性	—	良好	良好	良好	良好
	一次縮合物の融点	°C	286	285	297	297
混 練	次亜リン酸ナトリウム添加量	重量部	—	—	—	—
	ロングペントの真空度	mmHg	-700	-700	なし	-700
	ショートペントの真空度	mmHg	-700	-700	-700	-700
	L/D が2以下のセグメントの割合	%	100	100	0	100
	順方向以外のセグメントの割合	%	22	22	0	22
	最高樹脂温度	°C	325	325	325	325
物 性	滞留時間	秒	210	210	250	85
	ポリアミド共重合体のη _r	—	2.5	2.5	2.5	2.5
	ポリアミド共重合体の融点	°C	297	297	295	305
	【XX】 _{obs.} / 【XX】 _{calcd.}	—	1.13	1.12	0.98	1.00
混 練	【XY】 _{obs.} / 【XY】 _{calcd.}	—	0.89	0.88	1.00	0.98
	t _{1/2} (T _m - T = 30)	sec	310	300	550	80
	共重合ポリアミドの量	重量部	100	100	100	100
	ガラス繊維の量	重量部	43	43	43	0
物 性	粒子状充填剤の種類 ⁽⁴⁾ / 量	重量部	0	0	0	0
	コンパウンド設定温度	°C	320	320	320	—
	成形性(表面の荒れ性)	—	不良	不良	不良	良好
物 性	色調(目視)	—	黄色	黄色	黄色	白色
	引張り強さ	MPa	135	120	110	96
	引張り伸び	%	4	3	3	30
	曲げ強度	MPa	230	215	185	143
	曲げ弾性率	GPa	7.8	7.1	6.5	3.2
	耐薬品性(耐 CaCl ₂ 性)	—	不良	不良	不良	良好
物 性	熱変形温度(DTUL)	°C	282	283	280	110

表3の注釈は表1と同じ。

【0093】

【発明の効果】本発明の連鎖分布および結晶化特性を有する共重合ポリアミドと充填剤を含有するポリアミド樹

脂組成物によって、成形性、色調、引張強度、引張伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、耐薬品性、熱変形温度などが向上したものが得られる。